PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11058501 A

(43) Date of publication of application: 02.03.99

(51) Int. CI

B29C 47/92 B29C 47/82 // B29K 55:00

(21) Application number: 09227515

(22) Date of filing: 08.08.97

(71) Applicant:

NIPPON SYNTHETIC CHEM IND

CO LTD:THE

(72) Inventor:

ONISHI HIDEFUMI

YAMAMOTO TOMOYUKI GOAN HIROYOSHI HASEGAWA MASASHI

(54) MOLDING METHOD FOR RESIN COMPOSITION

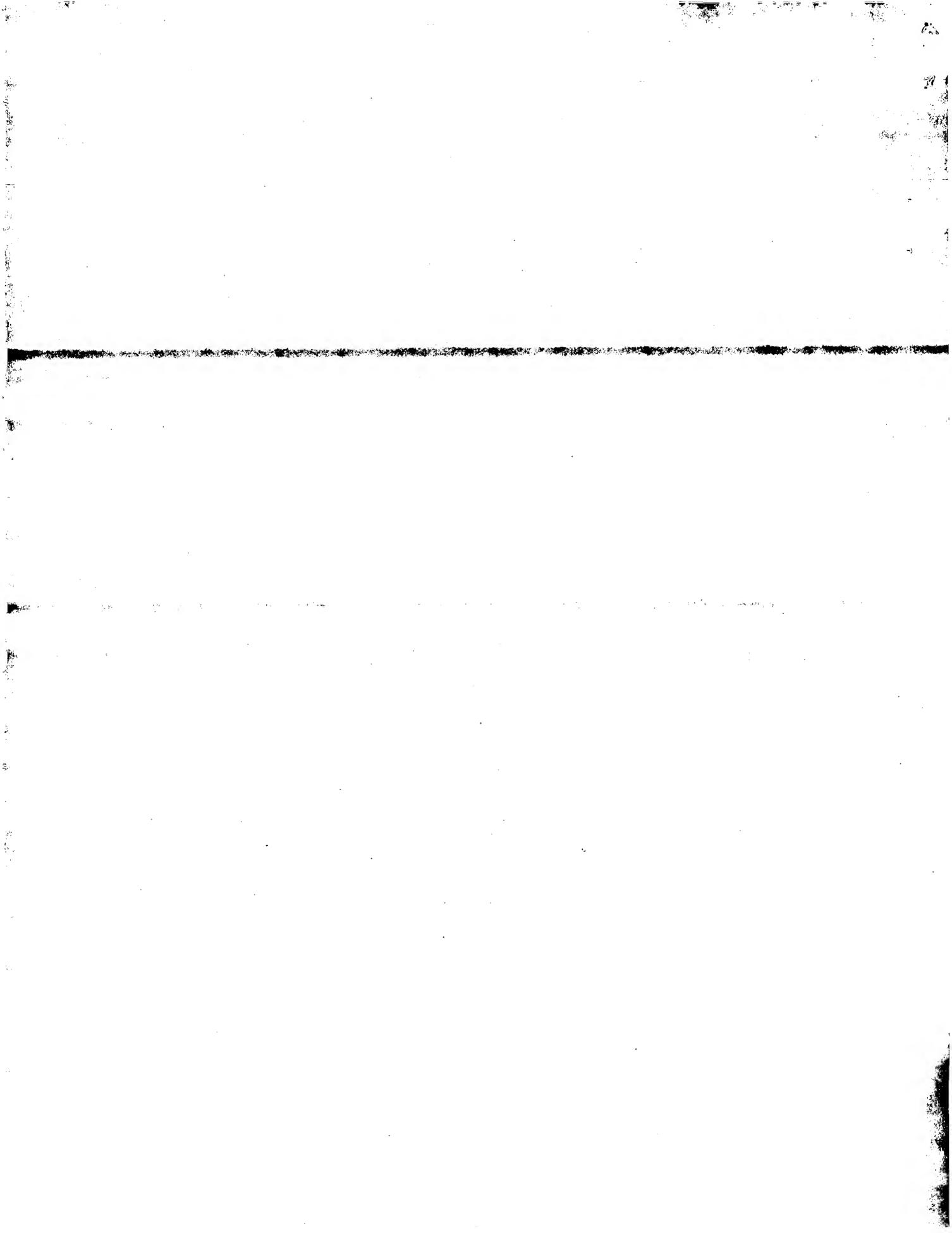
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molding method for a saponified ethylene-vinyl acetate- based copolymer matter excellent in long-run moldability, appearance, mechanical strength, oxygen barrier properties and the like.

SOLUTION: At the melt molding of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer matter with an extruder having heaters divided in (n) divisions at a cylinder, when let C_1 , C_2 , C_3 ,..., C_n be the respective cylinder temperatures (°C) from the inlet of the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer matter of the extruder to its outlet, the cylinder temperatures are adjusted so as to satisfy simultaneously the inequalities: $C_1 \cong C_2 \cong C_3$... $\cong C_m \cong ... C_{n-1} \cong C_n$ (except the case that all the cylinder

temperatures are equal to one another) and $120-40_{\times}$ [(m-1)/(n-1)], in which C_{m} (°C) is the temperature of the m-th cylinder from the inlet of the extruder and (n) is an integer larger than 2, (m) is an integer larger than 1 and the relationship: $n_{\cong}m$ is satisfied.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-58501

(43)公開日 平成11年(1999)3月2日

最終頁に続く

(51) Int.Cl.*

識別記号

FΙ

B 2 9 C 47/92

47/82

B29C 47/92

47/82

// B 2 9 K 55:00

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号	特顏平9-227515	(71)出願人 000004101		
		日本合成化学工業株式会社		
(22) 出願日	平成9年(1997)8月8日	大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88年		
		梅田スカイビル タワーイースト		
		(72)発明者 大西 英史		
		大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本		
		成化学工業株式会社中央研究所内		
		(72)発明者 山本 友之		
		大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本		
		成化学工業株式会社中央研究所内		
		(72)発明者 午菴 弘喜		
•		茨城県牛久市東猯穴町1000番地 三菱化		
		株式会社筑波事業所内		

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物の成形法

(57)【要約】

ロングラン成形性、外観性、機械強度、酸素 【課題】 バリア性等に優れたエチレンー酢酸ビニル系共重合体ケ ン化物の成形法を提供すること。

【解決手段】 シリンダーにn区分のヒーターを有する 押出機でエチレンー酢酸ピニル共重合体ケン化物を溶融 成形するにあたり、押出機の該エチレン一酢酸ビニル共 重合体ケン化物の入り口から出口に向かってそれぞれの シリンダー温度 (℃) をC1、C2、C3、・・・・Cn n-1≥Cn(但し、同時にすべてのシリンダー温度が同じ 場合を除く)で、かつ入り口からm番目のシリンダー温 度Cm (℃)を120-40×[(m-1)/(n-1)]≤Cm≤150 -55×[(m-1)/(n-1)](但し、nは2以上の整数、m は1以上の整数で、n≥mの関係を満足する)の如く調 整する。

5

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリンダーにn区分のヒーターを有する 押出機でエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物を溶 融成形するにあたり、押出機の該エチレンー酢酸ピニル 系共重合体ケン化物の入り口から出口に向かってそれぞ れのシリンダー温度(℃)をC₁, C₂, C₃, ···· *

 $120-40\times[(m-1)/(n-1)] \le C \ m \le 150-55\times[(m-1)/(n-1)] \cdot \cdot \cdot (1)$

(但し、nは2以上の整数.mは1以上の整数で、n≥ mの関係を満足する)

【請求項2】 含水率10~50重量%に調整されたエ 10 チレン含有量10~60モル%、ケン化度90モル%以 上のエチレンー酢酸ビニル系共重合体ケン化物を用いる ことを特徴とする請求項1記载の樹脂組成物の成形法。

【請求項3】 溶融成形した後、エチレン-酢酸ビニル 系共重合体ケン化物の含水率を1~40重量%に調整し て延伸することを特徴とする請求項1または2記域の樹 脂組成物の成形法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビ ニル系共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する) の成形法に関し、更に詳しくは溶融押出機によるEVO H樹脂組成物の成形法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般に、EVOHはその透明性、ガスバ リヤー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れてお り、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装 材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料、床暖房用導 管、壁紙等の建材、ガソリンタンク等の用途に用いら イプ等形状に成形されて利用されている。かかる成形に あたっては、通常溶融成形が行われ、かかる成形によ り、上記の如きフィルム状、シート状、ボトル状、タン ク状、カップ状、パイプ状、チューブ状等の形状に加工※

 $120-40\times[(m-1)/(n-1)] \le C \le 150-55\times[(m-1)/(n-1)] \cdot \cdot \cdot (1)$

(但し、nは2以上の整数、mは1以上の整数で、n≥ mの関係を満足する)

[0005]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 本発明に用いるEVOHとしては、特に限定されない が、エチレン含有量が10~60モル%(更には25~ 55モル%)、ケン化度が90モル%以上(更には99 モル%以上)、該エチレン含有量が、10モル%未満で は耐水性が不十分となり、一方60モル%を越える場合 や該ケン化度が、90モル%未満の場合には、ガスバリ ヤー性が低下して好ましくない。

【0006】本発明に用いるEVOHには、少量の変性 成分として、例えば不飽和カルポン酸、その無水物、 塩、エステルやαーオレフィン類、ピニルエーテル、ニ * $\cdot C_1 \geq C_2 \geq C_3 \geq \cdot \cdot \cdot \geq C_n \geq \cdot \cdot$ · C -- 1 ≥ C 。(但し、同時にすべてのシリンダー温度が 同じ場合を除く)の条件を満たし、かつm番目のシリン ダー温度Cm(℃)を下記(1)式の如くn個のシリン ダー温度を調整することを特徴とする樹脂組成物の成形

※されて実用に供されている。 [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる 成形時の溶融成形条件により成形物の外観不良や物性不 足等の不都合が起きることもしばしばあり、かかる溶融 成形条件は、非常に重要な問題で、外観性等の良好な溶 融成形条件が望まれるところである。

[0004]

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、 シリンダーにn区分のヒーターを有する押出機でエチレ ンー酢酸ビニル系共重合体ケン化物を溶融成形するにあ たり、押出機の該エチレン-酢酸ピニル系共重合体ケン 化物の入り口から出口に向かってそれぞれのシリンダー 温度 (℃) をC₁, C₂, C₃, ·····C_nとしたと $\delta \cdot C_1 \geq C_2 \geq C_3 \geq \cdot \cdot \cdot \geq C_n \geq \cdot \cdot \cdot \cdot C_{n-1} \geq C$ 。(但し、同時にすべてのシリンダー温度が同じ場合を 除く)の条件を満たし、かつn番目のシリンダー温度C m(℃)を下記(1)式の如くn個のシリンダー温度を 調整することにより、EVOHの成形性(加工性)に優 れ、また、溶融成形した後、含水率1~40重量%に調 整して延伸することにより、外観性に優れたEVOHの 延伸フィルムが得られ、更に溶融成形に供されるEVO れ、フィルム、シート、チューブ、ボトル、タンク、パ 30 Hが、含水率10~50重量%に調整されたエチレン含 有量10~60モル%、ケン化度90モル%以上のEV OHであるとき、特に本発明の効果を顕著に得ることが できることを見出し、本発明を完成するに至った。

> ていても良い。又、本発明においては、エチレン含有量 及びケン化度が上記の如き範囲のEVOHであれば、単 独で用いても、異なる組成のEVOHを2種以上併用し て用いてもよい。

40 【0007】また、本発明においては、EVOHの含水 率は特に限定されないが、本発明の効果を顕著に得るた めには、かかる含水率は10~50重量%、好ましくは 15~40重量%、更に好ましくは20~30重量%で ある。かかる含水率が10重量%未満では押出成形温度 を上げる必要があり、ロングラン加工(成形)性が低下 するだけでなく、二次加工困難となり、逆に50重量% を越えると押出機中で樹脂と水分の一部分離が起こり押 出しが不安定となり好ましくない。かかる含水率の調整 方法としては、特に限定されず、EVOHのペレットと トリル、アミド類をはじめ任意の変性重合成分が含まれ 50 水を混合撹拌して該ペレットに吸水させても良いし、蒸 気を吹き込む方法も採用される。又、EVOHの製造時 に若干のメタノール、イソプロピルアルコール等のアル コールと共に含水させることも可能であり、この際、少 量のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリ セリンなどの可塑剤を含んでいても差し支えない。

【0008】本発明では、上記如きEVOHをシリンダ ーにn区分のヒーターを有する押出機でエチレンー酢酸 ビニル共重合体ケン化物を溶融成形するにあたり、押出 機の該エチレンー酢酸ピニル共重合体ケン化物の入り口 から出口に向かってそれぞれのシリンダー温度(℃)を*10

 $120-40\times[(m-1)/(n-1)] \le C \le 150-55\times[(m-1)/(n-1)] \cdot \cdot \cdot (1)$

(但し、nは2以上の整数,mは1以上の整数で、n≥ mの関係を満足する)

【0009】即ち、本発明においては、押出機のEVO Hの入り口のシリンダーから出口のシリンダーに向かっ て、これらのシリンダー温度を上記(1)式を満足する ようにコントロールすることにより、本発明の目的が達 成できるのである。このようにして、本発明特有のシリ ンダー温度のコントロール方法で溶融成形されたEVO H (ペレット、フィルム、シート等の成形物) は、更に 20 二次加工性、特に延伸処理等により非常に優れたフィル ムや容器等を得ることができる。かかる延伸に関して は、勿論含水率を調整せずに通常の方法で行うことも可 能であるが、本発明においては、均一な延伸、充分な延 伸配向の付与によるガスバリアー性の改善並びに力学的 性質の向上の点において、延伸時(延伸直前)のEVO H成形物の含水率を1~40重量%に調整することが好 ましい。

【0010】即ち、かかる含水率が1重量%未満では延 伸斑を生じやすく、破断の原因ともなり、逆に40重量 30 %を越えると充分な延伸配向によるガスバリヤー性と強 度の改善効果が得られないこともあり、かかる含水率の **徳囲に調整することが好ましい。かかる含水率の調整方** 法としては、特に限定されず、上記の成形直後に調湿操 作を加えることもできる。このときに該成形物は水以外 にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセ リン等の可塑剤を0.2~10重量%程度含有していて も良い。延伸については、1軸延伸法、2軸延伸法(同 時、逐次)等があり、特に限定されないが、本発明は、 特に逐次2軸延伸法における第1次(MD方向)延伸に 40 効果的であり、かかる延伸方法について詳細に説明す る。

【0011】上記の含水率が調整された(フィルム状 の)EVOH成形物は、第1次(MD方向)延伸工程に 供される。かかる第1次 (MD方向) 延伸は、公知の方 法を利用することができ、上記の成形物を30~110 ℃の条件下で縦方向に1.5~8倍に延伸するのであ。 る。かかる第1次(MD方向)延伸の処理後の含水率は 0. 5~30重量%、好ましくは3~25重量%にする ことが望ましく、0.5 重量%未満では第2次(TD方 50 α - オレフィン(炭素数4~20の α - オレフィン)共

 $*C_1$, C_2 , C_3 , · · · · · C_n としたとき、 $C_1 \ge C_2 \ge$ C,≥···≧C。≥···C,-,≥C。(但し、同時にす べてのシリンダー温度が同じ場合を除く)の条件を満た し、かつm番目のシリンダー温度Cm(℃)を下記 (1) 式の如く n 個のシリンダー温度を調整することを 特徴とするもので、かかるシリンダー温度Cm(℃)が 下記(1)式の条件を逸脱するシリンダー温度の条件で は、発泡、サージング等により外観不良となって、本発

明の目的を達成することができない。

向)延伸での延伸斑が生じ、同時の延伸倍率まで延伸す ることが困難となり、逆に30重量%を越えると第1次 の延伸配向効果が期待できず、ガスバリヤー性、強度の 改善効果が少なくなって好ましくない。かかる含水率の 調整方法としては予熱ロールの温度と時間、第1次(M D方向)延伸の温度と延伸速度等により行うことができ る。

【0012】上記の第1次(MD方向)延伸されたEV OHフィルムは、続いて第2次(TD方向)延伸工程で 横方向の延伸に供されるのであるが、かかる工程におい ては、公知の方法を利用することができ、上記のEVO Hフィルムを60~170℃の条件下で横方向に1.5 ~ 8 倍に延伸するのである。通常は、フィルム両耳部を クリップではさむテンター方式で行われる。本条件以外 ではクリップ部、クリップークリップ間及びフィルム巾 方向の中間部でのいずれかの破断が生じ、目標の延伸フ ィルムを得ることは極めて困難である。また、通常は更 に熱固定を行う、熱固定とは緊張下に温度120~20 0℃で数秒ないし数分間フィルムを加熱することで、更 に熟固定後のフィルムに柔軟性と寸法安定性を付与する ために、含水率が 0.1~4 重量%、好ましくは 0.5 ~3重量%程度になるまでフィルムを調湿してもよい。 【0013】本発明で得られたEVOHフィルムは、単一 層のみならず、かかるフィルムを少なくとも一層とする 積層体として実用に供せられることが多い。該積層体の 製造に当たっては、本発明の製造法により得られたフィ ルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の 基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法とし ては、例えば、該樹脂成形物と他の基材のフィルム、シ ートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポ リエチレンイミン系化合物、ポリエステル系化合物、ポ リウレタン系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネー トする方法等が挙げられる。

【0014】かかる他の基材フィルムとしては、直鎖状 低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリ エチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマ ー、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーアクリ ル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレンー

1

重合体、ポリプテン、ポリペンテン等のオレフィンの単 独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は 共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフ ト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリ スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポ リアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アク リル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラ ストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチ レン、塩素化ポリプロピレン、EVOH等が挙げられ、 更には、紙、金属箔、1軸又は2軸延伸プラスチックフ 10 実施例1 ィルム又はシート、織布、不織布、金属綿条、木質面な ども使用可能である。積層体の層構成としては、EVO Hフィルムの層をI(In. L. ···)、他の基材、例 えば熱可塑性樹脂層をII(II」、II」、・・・)とすると き、フィルム、シート状であれば、L/IIの二層構造の みならず、II/I/II、I/II/I、L/L/II、I/II. /II,、II,/II,/I/II,/II,など任意の組合せが可能 である。

* 【0015】かくして、本発明の方法で得られたEVO Hフィルムやその積層体は、その特性、即ち外観特性、 ガスパリヤー性等に優れるため、食品や医薬品、農薬 品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、 袋、容器等の用途に非常に有用である。

[0016]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明 する。尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断り のない限り重量基準を意味する。

EVOH[エチレン含有量35モル%、ケン化度99. 8モル%]100部に水43部を含有せしめて、含水率 30%の含水EVOHを得た。該含水EVOHをTダイ を備えた単軸押出機に供給し、下記条件の通りに加熱溶 融させ、厚さ350umのフィルムに成形し、下記の如 くロングラン成形性を調べた。

【0017】尚、単軸押出機による製膜条件は下記の通 りとした。

スクリュー内径 6 5 m m L/D2 8 Tダイ コートハンガータイプ ダイ巾 4 5 0 m m アダプター温度 H: 9 5 °C

ダイ温度 D1: 95℃ D2: 95℃

> D3: 95℃ D4: 95℃ D5: 95℃

シリンダー温度* C₁:125℃ [120≦C₁≦150]

 $C_1: 115^{\circ}C \quad [110 \le C_2 \le 136]$ $C_1: 105^{\circ} C_1: 100 \le C_1 \le 123$ C.: 95° [$90 \le C. \le 109$]

 $C_s: 90^{\circ} [80 \le C_s \le 95]$

延伸機

*シリンダー温度の []内の記載は、本発明の(1) 式より算出されるそれぞれのシリンダー温度の範囲を示 す。

【0018】(ロングラン成形性)上記の条件で、96 時間のロングラン成形を行って、得られたEVOHフィ ルムの成形性を以下の様に評価した。

○ --- ゲル、目ヤニの発生無し

× --- 成形開始 5 0 時間以内にゲル、目ヤニ等が 発生

【0019】次いで、上記の成形で得られたEVOHフ ィルム(含水率27%)を原反として、連続的に下記の 条件で逐次2軸延伸、熱固定及び調湿を行って、EVO H延伸フィルムを得た。

【0020】 [第1次延伸(縦延伸)条件]

延伸機

ロール式1次延伸機

延伸ロール温度 60℃ **縦方向延伸倍率** 4.0倍

110℃ 延伸温度 5.0倍 横方向延伸倍率 40 延伸後の膜厚 $12 \mu m$

延伸後の膜厚 75μm

[第2次延伸(横延伸)条件]

延伸後の含水率 20%

延伸後の含水率 2 %

[熟固定条件]

160℃ 温度 20秒 時間

[調湿条件]

20℃、65% RH下に7日放置

調湿後の含水率 2.7%

得られたEVOH(2軸)延伸フィルムの透明性、フィ ルム外観、ガスパリヤー性、フィルム強度ついて、下記

テンター式2軸延伸機

50 の如く評価を行った。

【0021】(透明性)ヘイズ値を測定した。 (フィルム外観)目視により観察を行った。

(ガスバリヤー性)20℃、65%RHの条件下で、酸 素透過度 (cc·20μm/m²·day·atm)を 測定した。

(フィルム強度)20℃、65%RHの条件下で、AS TM-D-882及び同1922に準拠して、引張強度* * (Ts; kg/mm²)、伸度(El;%)及び引裂強 度(Tr;kg/μm)を測定した。

【0022】実施例2

実施例1において、単軸押出機による製膜条件は下記の 通りとした以外は同様に行って、EVOHフィルム及び EVOH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

スクリュー内径 40mm L/D2 8

Tダイ

コートハンガータイプ

ダイ巾

4 0 0 m m

アダプター温度

95℃ H:

ダイ温度

D2: 95℃

D1: 95°C

D3: 95℃

D4: 95°C

 $C_1: 135^{\circ} [120 \le C_1 \le 150]$ シリンダー温度*

 $C_1: 120^{\circ} [107 \le C_2 \le 132]$ $C_1: 105\% [93 \le C_1 \le 113]$

 $C_{\bullet}: 90^{\circ} [80 \le C_{\bullet} \le 95]$

*シリンダー温度の[]内の記載は、本発明の(1) 式より算出されるそれぞれのシリンダー温度の範囲を示 す。

【0023】 実施例3

実施例1において、エチレン含有量が30モル%、ケン 化度が99.5モル%のEVOHを用いた以外は同様に 行って、EVOHフィルム及びEVOH延伸フィルムを 得て、同様に評価を行った。

【0024】 実施例 4

 $[0 \ 0 \ 2 \ 6]$

(含水率24%) せしめた以外は同様に行って、EVO※

※ Hフィルム及びEVOH延伸フィルムを得て、同様に評 価を行った。

実施例5

実施例1において、延伸時のEVOHの含水率を20% とした以外は同様に行って、EVOHフィルム及びEV OH延伸フィルムを得て、同様に評価を行った。

【0025】比較例1

実施例1において、単軸押出機による製膜条件は下記の 通りとした以外は同様に行って、EVOHフィルムの製 実施例1において、EVOH100部に水を32部含有 30 造を試みたが、発泡により、良好なフィルムが得られな かったため、延伸フィルムの製造は行わなかった。

> 6 5 m m スクリュー内径

L/D

2 8

Tダイ

コートハンガータイプ

ダイ市

4 5 0 mm

アダプター温度

H: 130℃

ダイ温度

D1: 130°C

D2: 120°C

D3: 120℃

D4: 120℃

D5: 120℃

C₁: 90°C シリンダー温度*

 $[120 \le C_1 \le 150]$

 $C_1:110\%$ [110 $\leq C_2\leq 136$]

 $C_1: 125\% [100 \le C_2 \le 123]$

 $C_4:130\%$ [$90 \le C_4 \le 109$]

[80≤C₅≤ 95]

C,:130℃

【表1】

式より算出されるそれぞれのシリンダー温度の範囲を示

*シリンダー温度の[]内の記載は、本発明の(1)

す。実施例及び比較例の評価結果を表1及び2に示す。

50

10

 9

 ロングラン成形性

 実施例1

 0

 3

 4

 5

 比较例1

 × (発泡)

[0027]

*

		透明性	フィル外観	酸素透過度	フィルム 強度		
		(ペイス'値)			T s	E 1	Т г
実施例	4 1	1.0	良好	0.4	16.5/18.0	57/45	0.60/0.55
"	2	1.0	良好	0.5	14.3/14.4	70/63	0.71/0.75
"	3	1.2	良好	0.4	17.8/20.2	41/25	0.40/0.70
"	4	1.1	良好	0.6	14.2/15.5	71/66	0.65/0.60
"	5	1.0	良好	0.6	13.2/14.5	66/51	0.54/0.50
比較例	J 1		延	伸フィルムは	製造せず		

註)Tsは引張強度(k g/ mm^2)、E l は伸度(%)、T r は引裂強度(k g/ μ m)をそれぞれ表し、数値は縦方向/横方向のそれぞれの測定値を表す。

また、酸素透過度の単位は、cc・20μm/m²・dav·atmである

[0028]

【発明の効果】本発明では、含水EVOHを特定のシリンダー温度のコントロールにより溶融押出成形を行っているため、製造中のゲルや目ヤニ等の発生を抑制することができ、ロングラン成形性(加工性)にも優れ、更には該成形物は二次加工性にも優れ、特に特定の含水率で※

※延伸すると外観性、機械的強度、酸素パリア性等に優れた延伸フィルムやシートが得られ、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、 袋、容器等の用途に非常に有用で、特に延伸を伴う二次加工製品等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 雅士

茨城県牛久市東猯穴町1000番地 三菱化学 株式会社筑波事業所内